

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-132687

(43)Date of publication of application : 06.05.1992

(51)Int.Cl. C30B 29/04

C30B 25/18

// H01L 21/205

(21)Application number : 02-253881 (71)Applicant : NATL INST FOR RES IN
INORG MATER(22)Date of filing : 21.09.1990 (72)Inventor : SATO YOICHIRO
KAMO MUTSUOKAZU
TANAKA TAKAO
FUJITA HIDEKI

(54) METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND SINGLE CRYSTAL FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain good films having various sizes by employing the single crystal of Ni, Co or Ni-Co alloy mixed with Fe, Cu, Cr, etc., in a prescribed ratio as a substrate when the diamond single crystal film is formed by a chemical gaseous phase method.

CONSTITUTION: A substrate comprising a Ni single crystal, Co single crystal or Ni-Co alloy single crystal is prepared. The Ni single crystal is preferably mixed with one or more metals selected from $\leq 50\%$ of Fe, $\leq 50\%$ of Cu, 12% of Cr, $\leq 10\%$ of Mn, $\leq 10\%$ of Pt, $\leq 10\%$ of Pd, $\leq 7\%$ of Au and $\leq 7\%$ of Ag. The Co single crystal is preferably mixed with one or more metals selected from $\leq 40\%$ of Fe, $\leq 40\%$ of Cu, $\leq 15\%$ of Cr, $\leq 10\%$ of Mn, $\leq 8\%$ of Pt, $\leq 8\%$ of Pd, $\leq 5\%$ of Au and $\leq 5\%$ of Ag. A single crystal of diamond is formed on the substrate of the single crystal by a chemical phase method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of

rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-132687

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月6日

C 30 B 29/04
25/18
// H 01 L 21/205

P 7158-4G
7158-4G
7739-4M

審査請求 有 請求項の数 5 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ダイヤモンド単結晶膜の合成法

⑮ 特 願 平2-253881

⑯ 出 願 平2(1990)9月21日

⑰ 発 明 者 佐 藤 洋 一 郎 茨城県つくば市竹園3-736
⑰ 発 明 者 加 茂 睦 和 茨城県土浦市烏山530-251
⑰ 発 明 者 田 中 高 穂 茨城県つくば市竹園3-104-402
⑰ 発 明 者 藤 田 英 樹 茨城県つくば市天久保3-4-4 さかいりハイツ202
⑰ 出 願 人 科学技術庁無機材質研 茨城県つくば市並木1丁目1番地
研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

ダイヤモンド単結晶膜の合成法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に化学気相法によりダイヤモンド単結晶膜を得るに際し、基板としてニッケル単結晶、コバルト単結晶或いはニッケル-コバルト合金単結晶を用いることを特徴とするダイヤモンド単結晶膜の合成方法。

(2) 基板に用いるニッケル単結晶が、ニッケルに、鉄：5atm%以下、銅：5atm%以下、クロム：12atm%以下、マンガン：10atm%以下、白金：10atm%以下、パラジウム：10atm%以下、金：7atm%以下及び銀：7atm%以下のうちの1種又は2種以上を添加したものである請求項1に記載の方法。

(3) 基板に用いるコバルト単結晶が、コバルトに、鉄：40atm%以下、銅：40atm%以下、クロム：15atm%以下、マンガン：10atm%以下、白金：8atm%以下、パラジウム：8atm%以下、

下、金：5atm%以下及び銀：5atm%以下のうちの1種又は2種以上を添加したものである請求項1に記載の方法。

(4) 基板に用いるニッケル-コバルト単結晶が、鉄：50atm%以下、銅：50atm%以下、クロム：15atm%以下、マンガン：10atm%以下、白金：10atm%以下、パラジウム：10atm%以下、金：7atm%以下及び銀：7atm%以下のうちの1種又は2種以上を添加したものである請求項1に記載の方法。

(5) 基板に用いるニッケル単結晶、コバルト単結晶及びニッケル-コバルト単結晶が、チタン、モリブデン、タンタル、タングステン、けい素及びほう素のいずれかを1atm%以下を含有する単結晶、或いはこれら元素の任意の組み合わせを総量1atm%以下で含有する単結晶である請求項1、2、3又は4に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はダイヤモンド単結晶膜の合成方法に関

する。

(従来の技術及び解決しようとする課題)

ダイヤモンドは、その優れた性質から、硬質材料としてのみならず、電子材料、発光材料などの高機能性材料としての応用が期待されている。現在、実用化されている電子素子の基礎技術の一つに、結晶性が高く、不純物制御された単結晶膜の合成技術がある。ダイヤモンドが高機能性材料として実用化されるためには、他の材料と同様に良質の単結晶膜の合成技術を確立することが必要とされている。

現在、ダイヤモンドの合成法としては、高压法と化学気相法(CVD法)が知られている。

高压法には、プレスを用いて高压・高温状態を長時間持続させる静的な高压法と、爆薬などを利用して瞬間的に高压・高温状態を発生させる動的な高压法(衝撃圧縮法)がある。良質結晶は静的な高压下で、鉄、コバルト、ニッケル、白金及びこれらの合金の熔融状態をつくり、この熔融金属に黒鉛を溶解し、ダイヤモンドとして再析出、結晶化する

ことを利用した方法(触媒法)によって合成されている。しかし、この方法は、大型単結晶、焼結体(多結晶)の合成に利用されており、薄膜の合成には適していない。

一方、化学気相法には、熱フィラメント法、マイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法、直流プラズマCVD法、燃焼法などの異なった方法が知られている。化学気相法は各種基板上にダイヤモンド膜を合成できること、不純物制御に有利であることから、半導体材料、各種電子材料、発光材料用ダイヤモンドなどの合成に利用できることが期待されている。いずれの化学気相法においても生成するダイヤモンドの結晶性は合成条件(特に原料ガスの組成と基板温度)に強く依存し、生成する結晶は通常、天然ダイヤモンド、高压合成ダイヤモンドに比較し、高濃度の欠陥をもっていることが知られている。最近、これらの条件を制御することによって、天然ダイヤモンドの高純度型として知られているⅡa型に近い性質を示す良質のダイヤモンド単結晶が合成できるこ

- 3 -

とが示された。しかし、このような適正条件下でも多結晶膜は高濃度の欠陥をもっていることが明らかとなった。

現在、化学気相法によって各種基板上に合成されるダイヤモンド膜は、多結晶質であり、多結晶膜は上述のように欠陥濃度が高いのみでなく、歪みをもつこと、Ⅱa型について観察されるバンド間の発光が観測されないことなど、単結晶に比べて結晶性が劣ること、発光特性に対する悪影響があることなどを示す事実が明らかとなってきた。このことから、高い結晶性が要求される電子材料、発光材料などの用途については大きな制約が生じることが容易に予測される。また、半導体を合成する際にも不都合が生じる。原料ガスにほう素を含むジボラン(B₂H₆)ガスを添加することにより、ほう素ドーパしたp型の半導体ダイヤモンドを合成することができる。この場合、同じジボラン濃度でも結晶面によってほう素が取り込まれ濃度に変化することが知られている。気相法で現れる面は通常(111)面或いは(100)面であるが、多

- 4 -

結晶膜ではこれら二つの面をもつ結晶粒が無秩序に配列しているため、ほう素濃度の不均一が生じる。このため、電気伝導度、移動度などの不均一性を生じる。結晶粒の大きさは、通常数ミクロンであり、サーミスターなどのように数mmの大きさをもつ素子ではこの不均一性は無視できるが、サブミクロンの構造を有するトランジスター、集積回路などでは多結晶膜を利用することはできない。更に、歪み、粒界の存在によって単結晶に比べ移動度が大きく低下すること、シリコンなどでよく知られており、この点は、高速素子を作成する上では決定的な障害となる。

このように、多結晶膜は高性能電子材料、発光材料としての利用には適しておらず、このため、単結晶膜の合成技術の確立が要請されているのが現状である。

このような背景から、化学気相法による単結晶膜の合成技術(エピタキシャル成長技術)の開発が望まれていたが、成功例は少ない。

最もよく知られているのは、ダイヤモンド上へ

- 5 -

- 6 -

の単結晶膜合成であり、同一構造の成長であることから、ホモエピタキシャル成長とも呼ばれる。膜の大きさは基板として用いるダイヤモンド単結晶の大きさで決定される。

異なった基板上での成長として代表的なものは、立法晶窒化ほう素(cBN)である。ダイヤモンドと同じ結晶構造をもち、格子定数もダイヤモンドと極めて近い(cBNの方が1.3%大きい)ことが特徴である。幾つかの異なった研究機関からの報告があり、cBN上でのエピタキシャル成長は確かなものと考えられている。しかし、cBNはダイヤモンドと同様に高压安定相であり、現在高压法で合成されている。大型単結晶の合成はダイヤモンド基板の場合より困難とされており、2~3mm以上の良質結晶の量産の可能性は極めて低い。このため、cBNは、基板上でのエピタキシャル成長は実用的にはあまり大きな価値をもつとは期待されない。

更に、炭化けい素(SiC)単結晶を基板とした単結晶膜合成の特許が提案されている。炭化けい

素単結晶の合成には、ダイヤモンド、窒化ほう素の場合のような高度な技術は要求されないが、ダイヤモンドとの格子定数の差異が大きい(約20%)ため、エピタキシャル成長したダイヤモンド膜の歪みが極めて大きくなるか、或いはその歪みを緩和するために高い密度で転位が発生する可能性がある。転位は欠陥の一種であり、材料としての特性に不利な影響を及ぼすことが予想される。また、数cm以上の良質SiC単結晶合成は通常の合成法では困難であり、シリコンを基板としたエピタキシャル成長技術を利用する必要がある。

本発明は、上記従来技術の欠点を解消して、種々の大きさのダイヤモンド単結晶を経済的に合成し得る方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

前記課題を解決するため、本発明者等は、化学気相法における基板の材質について種々研究を重ねた結果、ここに本発明をなしたものである。

すなわち、本発明は、基板上に化学気相法によ

- 7 -

りダイヤモンド単結晶膜を得るに際し、基板としてニッケル単結晶、コバルト単結晶或いはニッケル-コバルト合金単結晶を用いることを特徴とするダイヤモンド単結晶膜の合成方法を要旨とするものである。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

(作用)

本発明に用いる基板は、ニッケル又はニッケル合金単結晶、コバルト又はニッケル合金単結晶、ニッケル-コバルト合金単結晶である。

これらの単結晶或いは単結晶膜は帯降融法(ゾーンメルト法)、引上法、ブリッジマン法、蒸着法、気相法などの従来技術によって合成できる。また、その大きさについても数cm以上の単結晶又は単結晶膜を合成することには特に困難はなく、高機能素子の生産に有利な方法である。

このように、本発明は、大きさ、経済性において、ダイヤモンドや立法晶窒化ほう素などを基板に用いた技術に比べて遙かに有利であり、また炭化けい素を基板とした場合に比べ、経済性におい

て有利である共に、合成される単結晶膜の結晶性が高いことが予測され、高性能電子材料、発光材料などダイヤモンドを利用した高機能性材料の実用化に大きな意義を持つものである。

本発明法の基本は、基板として前述の各種単結晶を用い、この上に化学気相法によってダイヤモンドをエピタキシャル成長させることにある。

基板としては、前述の如くニッケル又はニッケル合金単結晶、コバルト又はニッケル合金単結晶、ニッケル-コバルト合金単結晶である。これらの単結晶の成分組成としては、例えば、以下のものが挙げられる。

ニッケル単結晶の場合、ニッケルに、鉄：50atm%以下、銅：50atm%以下、クロム：12atm%以下、マンガン：10atm%以下、白金：10atm%以下、パラジウム：10atm%以下、金：7atm%以下及び銀：7atm%以下のうちの1種又は2種以上を添加した単結晶が利用できる。

コバルト単結晶の場合、コバルトに、鉄：40atm%以下、銅：40atm%以下、クロム：15at

atm%以下、マンガン：10atm%以下、白金：8atm%以下、パラジウム：8atm%以下、金：5atm%以下及び銀：5atm%以下のうちの1種又は2種以上を添加した単結晶が利用できる。

ニッケル-コバルト単結晶の場合、NiとCoの任意割合の合金、或いは鉄：50atm%以下、銅：50atm%以下、クロム：15atm%以下、マンガン：10atm%以下、白金：¹⁰atm%以下、パラジウム：10atm%以下、金：7atm%以下及び銀：7atm%以下のうちの1種又は2種以上を添加した単結晶が利用できる。

また、基板に用いるニッケル単結晶、コバルト単結晶及びニッケル-コバルト単結晶が、チタン、モリブデン、タンタル、タングステン、けい素及びほう素のいずれかを1atm%以下を含有する単結晶、或いはこれら元素の任意の組み合わせを総量1atm%以下で含有する単結晶も利用でき、更には、これらの元素と、前述の鉄、銅、クロム、マンガン、白金、パラジウム、金、銀の1種又は2種以上との複合添加した単結晶も利用できる。

- 11 -

料ガスをプラズマ化するマイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法、直流アークプラズマ法、高周波アークプラズマ法、またアセチレンと酸素を適正な割合で混合して燃焼させ、その炎を利用する燃焼炎法などがその代表的なものである(第1図～第4図参照)。

次に、化学気相法の一つであるマイクロ波プラズマCVD法を例にとり、本発明の合成法を詳細にする。

第1図に示すマイクロ波プラズマCVD法の反応室(3)のほぼ中心に設けた試料支持台(7)にニッケル単結晶基板を置く。基板を単結晶インゴットから切り出した場合には、酸処理等により表面の乱れた層を除去することが望ましい。また、核発生密度向上のための表面処理も効果的である。

反応室を排気した後、原料ガスとして所定の組成をもつメタン-水素の混合ガスを導入し、10～20分反応室を洗浄した後、マイクロ波発振器(1)からマイクロ波を導き、反応室内のガスをプラズマ化し、更に所定の基板温度が達成される電

基板となる単結晶は前述の如く希溶液法、引上法、ブリッジマン法などの結晶育成法によって合成された単結晶インゴットを必要とする面方位に切り出したもの、或いは蒸着法、化学気相法(例えばMOCVD法)によって所定の面方位にエピタキシャル成長させた単結晶膜を利用するなどの方法がある。また、適正な合成条件判定のためには多結晶基板を用いることもできる。基板の結晶子が小さい場合には、多結晶基板を還元雰囲気中(例えば水素プラズマ中)で、約900℃で熱処理することにより、結晶子の大きさを1mm程度に再結晶化させることができる。このような多結晶基板を使用すれば、各結晶子内でダイヤモンドの配向を観察することにより合成条件の適否の判定を行うことができる。

化学気相法としては、炭素を含むガスを原料としたダイヤモンド合成法として知られている化学気相法のいずれもが利用できる。原料ガスを2000℃前後の高温に加熱したタングステン線などで活性化する熱フィラメント法、放電によって原

- 12 -

力に調整する。この時、必要に応じ、まず水素ガスのみを導入し、水素プラズマによって基板の前処理を行ってもよい。これは、表面に付着した有機質、炭素などを除去するのに効果的である。水素-メタン混合ガスを原料とし、全圧40Torr、ニッケルを基板とし、基板温度880℃とした場合(本発明では、基板温度はシリコン検出器を用いた放射温度計により、放射率^{0.4}として求めている)、メタン濃度0.9vol%以下(以下「%」と略記する)では生成するダイヤモンドは基板とエピタキシーの関係(基板の結晶方位とダイヤモンドの結晶方位が一定の対応関係にあること)をもち単結晶膜が形成されるが、メタン濃度1.0%以上ではいずれも黒鉛が生成しエピタキシーは認められなかった。この中間領域では(0.9%<メタン濃度<1.0%)基板の部分によって結果が異なることなど、満足すべき再現性が得られなかった。黒鉛生成のメタン濃度依存性については結晶面によって顕著な違いは認められず、コバルト基板についての結果もほぼ同様であった。比較のため、

シリコン又はモリブデンを基板とした実験を同じ条件で行ったが、この場合には1.0%においても比較的良好な多結晶膜が得られた。

原料ガスとして上記メタン-水素系に水蒸気0.3vol%を加えた場合には、メタン1.8%以下ではエピタキシャル成長が観察されたが、2.0%以上では黒鉛の生成が認められ、単結晶膜は形成されなかった。

化学気相合成法において原料ガスとしては種々の組み合わせが知られており、本発明ではいずれもが有効である。メタン、エタン、エチレン、アセチレンなどの炭化水素と水素の混合ガスで代表されるC-H系、炭化水素-水素-水蒸気(又は酸素)、アルコール-水素、一酸化炭素-水素、燃焼炎法でのアセチレン-酸素などで代表されるC-H-O系でもよい。いずれの場合にも、通常報告されている適正範囲よりも炭素濃度の低い領域でエピタキシャル成長が認められた。

適正な基板温度は、気相合成について通常報告されている範囲(大略400~1100℃、望ま

しくは500~1000℃)と一致した。詳細な検討によると、850~950℃のより高温側でエピタキシーの完全性が高く、また、核発生密度は750~900℃で比較的高い値をもつことが示された。このため、例えば、反応初期について800℃で核発生を行わせ、その後950℃で成長させるという操作は均一で良好な単結晶膜を得るのに効果的である。

ニッケル又はコバルトを基板としてこれらにダイヤモンドを成長させる場合、重要なことは黒鉛の生成を抑制することにある。ニッケル、コバルトのもつ触媒作用のため、これら基板上ではシリコン、モリブデンなど他の多くの基板に比較し、黒鉛の析出速度が大きい傾向がみられることが特徴である。このため、例えば、原料ガス中の炭素濃度が比較的高い時には、他の基板ではダイヤモンドが生成する場合でも、ニッケル、コバルトでは基板表面にまず黒鉛が生成し、その後に黒鉛上にダイヤモンドが生成するという現象がしばしば見られる。この場合には通常黒鉛は基板とエピタ

- 15 -

キシーの関係(黒鉛の結晶方位と基板の結晶方位が一定の対応関係をもつこと)をもたず、したがって、黒鉛上に生成するダイヤモンドがたとえ黒鉛とエピタキシーの関係にあっても、ダイヤモンドは基板とエピタキシーの関係をもたない。また、これまでの観察からは、黒鉛上に成長するダイヤモンドがエピタキシーとなる例は見い出されていない。したがって、基板と黒鉛がエピタキシーの関係にあっても、基板とダイヤモンドがエピタキシーとなることは期待し難い。

このような事情から、ニッケル又はコバルト基板上にまず黒鉛層が生成するとエピタキシャル成長の可能性は極めて低いものとなる。これまでに、ニッケル、コバルト基板でダイヤモンドのエピタキシーが見い出されていないのはこのためであると考えられる。黒鉛層の生成は反応条件によって制御される。特に、重要となるのはガスの組成と基板温度(正確には基板表面温度)の制御である。反応初期に黒鉛が生成せずダイヤモンドのみが生成する条件下では、生成するダイヤモンドは基板

- 16 -

とエピタキシーの関係を有する。ダイヤモンドの核発生密度は通常 10^3 個/cm²以下であり、反応初期に試料を走査型電子顕微鏡で観察すると、結晶方位が揃った結晶粒が多数認められる。反応時間と共にこれら粒子が成長、合体して単結晶膜となる。エピタキシー、及び単結晶であることはX線回折、電子回折によって確認される。

エピタキシャル成長の厳密な判定はX線回折、電子回折によって行なわれるが、合成条件の適否の判定には反応初期における走査型電子顕微鏡或いは光学顕微鏡によるダイヤモンド粒子の形態観察が簡便で有効である。例えば、基板面が(111)の場合には粒子は方位の揃った正三角形として、(100)面の場合には、方位の揃った正方形として観察される。また、ラマンスペクトルの観測は黒鉛、ダイヤモンドの識別には有効であり、回折、形態観察と併用することによって正確な判定が行なわれる。

現在の化学気相合成法における基板温度測定には、合成法、測定者によって幾つかの方法が使用

- 17 -

- 18 -

されており、相互にこれらと比較する場合に比較的大きな誤差を伴うことがあるため、単結晶膜合成の適正条件を厳密に定義することは難しい。最も実際的な適正条件の判定法は、基板温度を一定に保ち(絶対値は正確に判定できなくても一定であることを確認できればよい)、ガス組成を変化させその結果を上記のように形態観察、ラマンスペクトル測定などで確認することである。

ニッケル、コバルト及びこれら合金の基板上にダイヤモンド単結晶膜が生成する適正条件の範囲は、シリコン、モリブデン、タングステン、石英ガラスなどで代表される通常の基板上にダイヤモンド膜が生成すると認定される条件に比較し、ガス組成に関して狭くなるのが一般的傾向である。これは、気相法では数%程度の黒鉛が析出する条件はダイヤモンドの生成領域と認定するのが通例であること、また、ニッケル、コバルト表面での黒鉛の析出速度が大きいことに関連している。本発明では合成法、基板温度、その他の条件が一定の場合、原料ガス中の炭素濃度をある臨界値より

低く保ち、黒鉛の生成を抑止する必要があるために、通常より低濃度領域が適正範囲となる。

ガス組成の他にも注意すべき点として、基板表面のみでなく他の部分、例えば、裏側にも黒鉛が生成しないようにすることが望ましい。このことは、基板の裏面にもプラズマガスを接触させることによって達成する。また基板の温度をできるだけ均一にすることも有効である。

【以下余白】

- 19 -

(実施例)

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

内径40mmφの石英ガラス製反応管内の基板支持皿上に純度99.99%、大きさ5mmφ×1.0mm、方位(100)面のニッケル単結晶基板を設置した。ロータリーポンプと油拡散ポンプにより、反応管中を10⁻⁴Torrまで排気した後、メタンガス0.5vol%を含む水素-メタン混合ガスを100ml/minの流量で流し、反応管内の圧力を40Torrとなるようにした。

次に、反応管外部から、基板を設置した場所へマイクロ波を、反応管に垂直な方向より印加し、プラズマを発生させた。

プラズマ点灯後、マイクロ波投入電力を調整して基板温度を880℃となるようにした。このときのマイクロ波投入電力は380wであった。基板温度は反応管上方より放射温度計により測定した。

以上の条件で2時間合成を行なったところ、結

晶学的方位の揃った粒状の物質が析出した。電子回折及びラマン分光法によりこの粒状の物質がダイヤモンドであることを確認した。同様の条件で更に10時間合成を行なったところ、隣接し合った粒状のダイヤモンドが接合してダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2

純度99.99%、大きさ5mmφ×1.0mm、方位(111)面のニッケル単結晶基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、同じ条件で2時間合成を行なったところ、結晶学的方位の揃った粒状の物質が析出した。

X線回折及びラマン分光法によりこの粒状の物質がダイヤモンドであることを確認した。同様の条件で更に10時間合成を行なったところ、隣接し合った粒状のダイヤモンドが接合してダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 3

純度99.99%、大きさ5mmφ×1.0mm、方位(100)面のコバルト単結晶基板を用い、実

- 20 -

実施例 1 に示したマイクロ波プラズマ CVD 法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度 900℃、メタンガス濃度 0.5%、管内圧力 40 Torr、全ガス流量 100 ml/min の条件下で 12 時間合成を行なったところ、コバルト単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 4

純度 99.99%、大きさ 5 mmφ × 1.0 mm²、方位 (100) 面のニッケル単結晶基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマ CVD 法により、水素-一酸化炭素混合ガスを用い、基板温度 900℃、一酸化炭素ガス濃度 2.0%、管内圧力 40 Torr、全ガス流量 100 ml/min の条件下で 7 時間合成を行なったところ、ニッケル単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 5

純度 99.99%、大きさ 5 mmφ × 1.0 mm²、方位 (100) 面のニッケル単結晶基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマ CVD 法により、水素-メタン-水蒸気混合ガスを用い、基板

温度 880℃、メタンガス濃度 1.8%、水蒸気濃度 0.5%、管内圧力 40 Torr、全ガス流量 100 ml/min の条件下で 7 時間合成を行なったところ、ニッケル単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 6

純度 99.99%、大きさ 5 mmφ × 1.0 mm²、方位 (100) 面のニッケル 65-コバルト 20-銅 15 合金 (atm 比) 単結晶基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマ CVD 法により、水素-メタン-混合ガスを用い、基板温度 860℃、メタンガス濃度 0.5%、管内圧力 40 Torr、全ガス流量 100 ml/min の条件下で 12 時間合成を行なったところ、合金単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 7

内径 40 mmφ の石英ガラス製反応管内の基板支持皿上に純度 99.99%、大きさ 5 mmφ × 1.0 mm²、方位 (100) 面のニッケル単結晶基板を設置した。ロータリーポンプと油拡散ポンプにより

反応管中を 10⁻⁴ Torr まで排気した後、メタンガス 0.5 vol % を含む水素-メタン混合ガスを反応管上方より流しながら、電気炉によって基板を加熱した。更に、基板上方 10 mm に設置したタングステンフィラメントに通電、2100℃に加熱した。

基板温度 880℃、管内圧力 50 Torr、全ガス流量 100 ml/min の条件下で 12 時間合成を行なったところ、ニッケル単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 8

純度 99.99%、大きさ 5 mmφ × 1.0 mm²、方位 (100) 面のコバルト単結晶基板を用い、実施例 7 に示した熱フィラメント CVD 法により、水素-エチルアルコール混合ガスを用い、基板温度 900℃、エチルアルコール濃度 1.0%、管内圧力 50 Torr、全ガス流量 100 ml/min の条件下で 10 時間合成を行なったところ、コバルト単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 9

純度 99.99%、大きさ 5 mmφ × 1.5 mm²、方位 (111) 面のニッケル 50-コバルト 50 合金 (atm 比) 単結晶基板を用い、実施例 7 に示した熱フィラメント CVD 法で皿に基板に +80v のバイアス電圧を印加した。水素-メタン-混合ガスを用い、基板温度 850℃、メタンガス濃度 0.5%、管内圧力 50 Torr、全ガス流量 100 ml/min の条件下で 8 時間合成を行なったところ、合金単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 10

内径 45 mmφ の石英ガラス管を用いたトーチ内に、プラズマ発生ガスとしてアルゴン 50 + 水素 10 ml/min をトーチ上部から流し、原料ガスとしてメタン 0.3 ml/min をプラズマ発生ガスを添加した。反応管の周囲に高周波誘導コイルを設置し、4 MHz の高周波を印加してアークプラズマを発生させた。プラズマ先端部に水冷した基板支持台を設置し、その上に純度 99.99%、大きさ 5 mmφ × 1.0 mm²、方位 (100) 面のニッケル 50-コバルト 50 合金 (atm 比) 単結晶基板を置

いた。

投入電力を40kw、ガス圧力を大気圧とし、基板支持台の冷却により基板温度を調整し880℃とした。

以上の条件下で15分間合成を行なったところ、ニッケル単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.1

実施例 1.0 に示した高周波アークプラズマCVD法により同じ条件下で基板として純度99.99%、大きさ5mmφ×1.0mm、方位(100)面のコバルト単結晶基板を用いて15分間合成を行なったところ、コバルト単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.2

溶断用ガスバーナーにアセチレンガスと酸素ガスをそれぞれ1.5ℓ/minづつ流し燃焼炎の長さが約30mmとなるようにした。この内炎中に水冷した基板支持を置き、これに純度99.99%、大きさ5mmφ×1.0mm、方位(100)面のニッ

ケル単結晶基板を固定した。基板はバーナー先端から5mmの位置に設置した。

冷却により基板温度を880℃として大気中で20分間合成を行なったところ、ニッケル単結晶基板上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.3

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル50-鉄50合金(atm比)基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.4

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル50-銅50合金(atm比)基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマCVD法に

- 27 -

より、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.5

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル88-クロム12合金(atm比)基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.6

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル90-マンガン10合金(atm比)基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマCVD

D法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.7

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル90-白金10合金(atm比)基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.8

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル90-パラジウム10合金(atm比)基板を用い、実施例 1 に示したマイクロ波プラズマC

- 29 -

- 30 -

V D法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 1.9

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル93-金7合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.0

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル93-銀7合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法によ

り、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.1

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト60-鉄40合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.2

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト60-銅40合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法に

- 31 -

より、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.3

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト85-クロム15合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.4

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト90-マンガン10合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD

D法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.5

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト92-白金8合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.6

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト92-パラジウム8合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD

- 34 -

- 33 -

D法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.7

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト95-金5合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.8

水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルト95-銀5合金(atm比)基板を用い、実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法によ

り、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 2.9

1atm%のチタンを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケルを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 3.0

1atm%のモリブデンを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケルを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラ

- 35 -

ズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 3.1

1atm%のタンタルを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケルを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 3.2

1atm%のタングステンを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケルを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラ

ズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 3.3

1atm%のけい素を添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケルを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例 3.4

1atm%のほう素を添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケルを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマ

- 36 -

- 37 -

- 38 -

CVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例3.5

1atm%のチタンを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルトを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例3.6

1atm%のモリブデンを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルトを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラ

ズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例3.7

1atm%のタンタルを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルトを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例3.8

1atm%のタングステンを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルトを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラ

- 39 -

ズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例3.9

1atm%のけい素を添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルトを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例4.0

1atm%のほう素を添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのコバルトを水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマ

CVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

実施例4.1

1atm%のチタンを添加した大きさ10mm×10mm×0.5mmのニッケル40-コバルト40-銅20合金(atm)比を水素炉中で温度900℃、圧力1気圧で30分間熱処理した。これを基板として実施例1に示したマイクロ波プラズマCVD法により、水素-メタン混合ガスを用い、基板温度880℃、メタンガス濃度0.5%、管内圧力40 Torr、全ガス流量100ml/minの条件下で10時間合成を行なったところ、基板各結晶子上にダイヤモンド単結晶膜を得た。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、化学気相法において基板として特定の材質のものを利用するので、基板上にダイヤモンド単結晶膜を成膜

- 42 -

- 41 -

でき、しかも経済的である。

4. 図面の簡単な説明

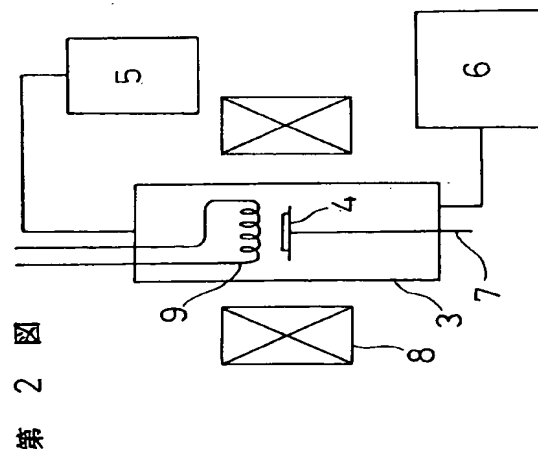
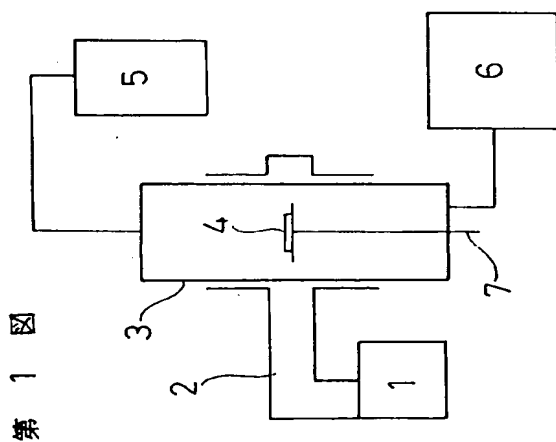
図面はいずれも本発明の実施態様を示すものであり、第1図はマイクロ波によって誘発したプラズマを用いる方法の概要図、第2図は加熱したフィラメントを用いる方法の概要図、第3図は高周波によって誘発したプラズマを用いる方法の概要図、第4図は燃焼炎を用いる方法の概要図である。

1…マイクロ波発振機、2…導波管、3…反応室、4…基板、5…ガス供給装置、6…排気装置、7…基板支持台、8…電気炉、9…タングステンフィラメント、10…高周波誘導コイル、11…冷却水、12…バーナー、13…燃焼炎。

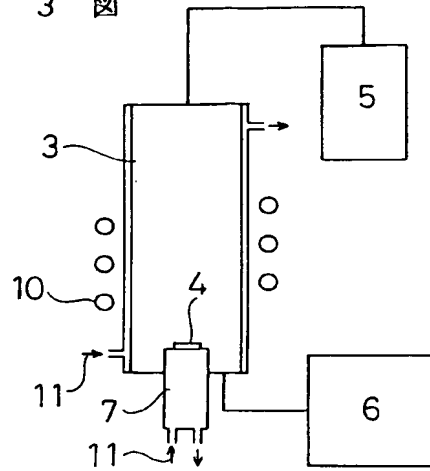
特許出願人 科学技術庁無機材質研究所長

瀬 高 信 雄

- 43 -



第 3 図



第 4 図

